

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09109259 A**

(43) Date of publication of application: **28 . 04 . 97**

(51) Int. Cl

B29C 65/02
B32B 7/02
B32B 31/00
C08J 7/04
H01B 5/14
// B29L 9:00

(21) Application number: **07270080**

(22) Date of filing: **18 . 10 . 95**

(71) Applicant: **SEKISUI CHEM CO LTD**

(72) Inventor: **OTSUKA KENJI**
MARUYAMA KOJI

(54) **MANUFACTURE OF ANTISTATIC TRANSPARENT PLASTIC PLATE OR SHEET**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To make it possible to make an antistatic coating film homogeneous without deforming or straining a plastic plate or sheet and to rigidly laminate it in a method for manufacturing high grade antistatic transparent plastic plate or sheet by a coating system.

SOLUTION: The method for manufacturing an antistatic

transparent plastic plate or sheet comprises the first step of coating conductive paint on a transparent plastic film and drying it to form a conductive layer, the second step of pressurizing the smooth surface mirror finished from the conductive layer, and heat treating it, and the third step of laminating the pressurized and heat treated conductive layer to the smooth surface on the plastic plate or sheet and thermally press-bonding it.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-109259

(43)公開日 平成9年(1997)4月28日

(51)Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 2 9 C 65/02		7639- 4 F	B 2 9 C 65/02	
B 3 2 B 7/02	1 0 4		B 3 2 B 7/02	1 0 4
	31/00	7148- 4 F		31/00
C 0 8 J 7/04	C F D		C 0 8 J 7/04	C F D D
H 0 1 B 5/14			H 0 1 B 5/14	A
審査請求 未請求 請求項の数 1			O L	(全 6 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平7-270080

(22)出願日 平成7年(1995)10月18日

(71)出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72)発明者 大塚 健二

大阪府三島郡島本町百山2-1 積水化学工業株式会社内

(72)発明者 丸山 耕司

滋賀県栗太郡栗東町野尻75 積水化学工業株式会社内

(54)【発明の名称】帯電防止透明プラスチックプレートもしくはシートの製造方法

(57)【要約】

【課題】 塗布方式による高度帯電防止透明プラスチックプレートもしくはシートの製造方法であって、プラスチックプレートもしくはシートに変形や歪みを与えることなく帯電防止塗膜を均質に、且つ、強固に積層することのできる帯電防止透明プラスチックプレートもしくはシートの製造方法を提供する。

【解決手段】 透明なプラスチックフィルム上に導電性塗料を塗布、乾燥し、導電層を形成する第1工程、上記導電層の表面を鏡面仕上げされた平滑面に加圧、加熱処理する第2工程、上記平滑面に加圧、加熱処理した導電層をプラスチックプレートもしくはシート上に積層し、熱圧着させる第3工程からなることを特徴とする帯電防止透明プラスチックプレートもしくはシートの製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明なプラスチックフィルム上に導電性塗料を塗布、乾燥し、導電層を形成する第1工程、上記導電層の表面を鏡面仕上げされた平滑面に加圧、加熱処理する第2工程、上記平滑面に加圧、加熱処理した導電層をプラスチックプレートもしくはシート上に積層し、熱圧着させる第3工程からなることを特徴とする帯電防止透明プラスチックプレートもしくはシートの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、帯電防止透明プラスチックプレートもしくはシートの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体ウェハー保存容器の材料や、電子部品、半導体等各種の極もしくは超微細加工を要する製造工場における床材や壁材は、帯電による塵埃の付着、これら塵埃の落下や再分散による2次汚染等を防止する目的で、高度に帯電防止されたプラスチックプレートが使用される。従来、上記目的に使用される帯電防止されたプラスチックは、アルミニウム、亜鉛等の金属微粉末、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化錫等の金属酸化物、導電性カーボン粉末、導電性ポリアニリン粉末等からなる導電性物質をプラスチックプレート等の成型品の表面に薄く均一に塗布したり、プラスチックをシートやプレート等の加工素材や半導体ウェハー保存容器の如き成型品を成型する際に、プラスチック中に均質に練り込んでおき、これらの導電性プラスチック組成物を押出成型や射出成型によって成型して導電性プラスチック成形品を製造していたのである。

【0003】しかし、上記プラスチック中に導電性物質を均質に練り込んでおき、これらの導電性プラスチック組成物を押出成型や射出成型によって成型した成型品は、練り込まれる導電性物質の粒度を透過光が多くなるように0.2 μ m以下の微粒子とする等光学的に工夫してはいるが、殆どの場合、上記プラスチックが透明性の成形品を与えるものであっても、該プラスチック中に分散した導電性物質によって著しく透明性が阻害されるものであった。

【0004】従って、高度に帯電防止され、且つ、透明性に優れたプラスチックプレートを製造するためには、帯電防止能を有する部分が表面部分に濃縮された塗布方式が採用され、上記帯電防止能を有する塗膜が透光性を保持するため薄い層で形成される。従って、極端な厚さのバラツキが発生して帯電防止能にバラツキが発生することのないように塗膜の厚さの精度を高める必要があった。

【0005】上記の如き導電性樹脂シートとその製造方法として、特開平6-263899号公報には、熱可塑性樹脂と導電性材料とから成る塗料を熱可塑性樹脂離型

フィルムの表面に塗布し硬化させて導電性塗膜を形成し、次いで、当該離型フィルムを、その塗膜面を熱可塑性樹脂の基材シートの表面に対面させて当該樹脂基材シートと熱圧着する導電性樹脂シートの製造方法、上記導電性材料がポリアニリンである導電性樹脂シートの製造方法及び上記熱可塑性樹脂と導電性ポリアニリンとから成る導電性塗膜層が、熱可塑性樹脂基材シートの表面に、熱圧一体に積層形成されてなる導電性樹脂シートが開示されている。

10 【0006】しかし、上記特開平6-263899号公報に開示された導電性樹脂シートの製造方法では、導電性塗膜層を熱可塑性樹脂基材シートの表面に、熱圧一体に積層するためには、導電性塗膜層を相当高温に加熱しなければ熱可塑性樹脂基材シートの表面に密着させることができず、一般に、熱可塑性樹脂の成型によって得られる熱可塑性樹脂基材シートの表面は、微細な凹凸が多く、従って、このような高温に加熱して熱圧すると該積層熱可塑性樹脂シートを透過する光線は屈折したり、反射したりして透視して見る像を歪ませたり、少し曇って透視しずらくなりする光学的問題点と、熱圧条件によっ

20 ては、熱可塑性樹脂基材シートが熱変形してしまうという問題点があった。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、叙上の事実鑑みなされたものであって、その目的とするところは、塗布方式による高度帯電防止透明プラスチックプレートもしくはシートの製造方法であって、プラスチックプレートもしくはシートに変形や歪みを与えることなく帯電防止塗膜を均質に、且つ、強固に積層することのできる帯電防止透明プラスチックプレートもしくはシートの製造方法を提供するにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は、透明なプラスチックフィルム上に導電性塗料を塗布、乾燥し、導電層を形成する第1工程、上記導電層の表面を鏡面仕上げされた平滑面に加圧、加熱処理する第2工程、上記平滑面に加圧、加熱処理した導電層をプラスチックプレートもしくはシート上に積層し、熱圧着させる第3工程からなることを特徴とする帯電防止透明プラスチックプレートもしくはシートの製造方法をその要旨とするものである。

【0009】上記導電性塗料は、有機高分子重合体導電性粉末及び有機高分子重合体を構成成分とする。上記導電性粉末は、透光性を著しく阻害するものでなければ特に限定されるものではなく、無機質の導電性粉末、有機質の導電性粉末から適宜選択使用される。上記無機質の導電性粉末として、例えば、粒子の表面もしくは粒子全体が酸化錫成分からなる導電性粉末、上記酸化錫成分に酸化アンチモン成分0.1~20重量%を添加した導電性粉末等が挙げられる。上記酸化錫成分からなる導電性

粉末は、高い導電性を示すが、粒子径が大きくなると可視光線を散乱し、得られる導電性塗膜の透明性が低下するので、その粒子径は $0.4\mu\text{m}$ 以下であることが望ましい。しかし、硫酸バリウム等の透明性を有する粒子の表面に酸化錫をコーティングした導電性粉末の場合には、上記可視光線の散乱は少ないので、その粒子径は $0.4\mu\text{m}$ 以上であってもよい。

【0010】酸化アンチモン含有酸化錫を硫酸バリウム等の透明性を有する粒子の表面にコーティングした導電性粉末は、その高い透明性から好適に使用される。上記酸化アンチモン含有酸化錫を硫酸バリウム粒子の表面にコーティングした導電性粉末の粒子径は、 $0.01\sim 2\mu\text{m}$ の範囲で好適に使用される。上記粒子径が $0.01\mu\text{m}$ 未満である場合、必要な導電性を示す厚さに形成された導電性塗膜において、芯材である硫酸バリウム粒子の体積比率が小さくなり、該導電性塗膜の透明性が低下する。又、上記粒子径が $2\mu\text{m}$ を超えると、形成される導電性塗膜の平滑性が低下し、充填された導電性粉末間に微小な空気孔が生じ、導電性塗膜が曇り、その透明性を低下させる。

【0011】上記無機質の導電性粉末の配合量は、バインダーとして使用される熱可塑性樹脂100重量部に対し100～500重量部が好ましい。上記配合量が100重量部未満である場合、形成される導電性塗膜の導電性が低下し、必要な帯電防止効果が得られず、又、上記配合量が500重量部を超えると、形成される導電性塗膜の透明性が低下する。

【0012】上記有機質の導電性粉末として、例えば、アニリン系重合体、ピロール系重合体、チオフェン系重合体等の導電性粉末が挙げられる。就中、導電性アニリン系重合体は、熱安定性に優れることから好適に使用される。上記導電性アニリン系重合体の配合量は、バインダーとして使用される熱可塑性樹脂100重量部に対し $0.1\sim 30$ 重量部が好ましい。上記配合量が 0.1 重量部未満である場合、形成される導電性塗膜の導電性が低下し、必要な帯電防止効果が得られず、又、上記配合量が30重量部を超えると、形成される導電性塗膜の透明性が低下する。

【0013】上記有機高分子重合体は、 α 、 β -不飽和エチレン系単量体を構成成分とするものがこのましく、上記 α 、 β -不飽和エチレン系単量体としては、例えば、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、 β -メチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、*p*-*n*-ヘキシルスチレン、*p*-*n*-オクチルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-フェニルスチレン、3,4-ジメチルクロルスチレン等のスチレン類、 α -ビニルナフタレン等のビニルナフタレン類、エチレン、プロピレン、ブチレン又は $\text{C}_6\sim\text{C}_{30}$ 及びそれ以上の α -オレフィン類、塩化ビニル、臭化ビニル等のハロゲン化ビニル類、

酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル等のビニルエステル類、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸*n*-オクチル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸-2-クロロエチル、 α -クロロ(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸フェニル、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチル等の(メタ)アクリル酸エステル類、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル等のビニルエーテル類、ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン等のビニルケトン類、*N*-ビニルピロール、*N*-ビニルインドール等の*N*-ビニル化合物、(メタ)アクリロニトリル、(メタ)アクリル酸アミド類が挙げられる。これらは、単独もしくは共重合させて用いられる。

【0014】上記有機高分子重合体の重量平均分子量は、2万～100万、より好ましくは5万～50万である。上記重量平均分子量が2万未満であると、本発明の第1工程において、上記導電性粉末及び有機高分子重合体を含む導電性塗料を透明なプラスチックフィルム上に塗布し、乾燥して形成した導電層を、ロール状に巻回して一時的に保存することがあるが、このような場合、コールドフローを起こし、上記導電性塗料からなる導電層にシワ等が入り光学的特性が著しく悪くなる。又、上記重量平均分子量が100万を超えると、上記塗工時の導電性塗料の溶液粘度が高くなり、塗工ムラが入り易くなる。

【0015】上記導電性塗料は、熱可塑性樹脂、導電性粉末の他、必要に応じて、有機溶剤、紫外線吸収剤、参加防止剤、熱重合禁止剤等が添加されてもよい。

【0016】上記有機溶剤は、上記導電性塗料が塗布される基材プラスチックプレートもしくはシートの種類や用いられるバインダーとしての熱可塑性樹脂の種類等によって適宜選択使用されるが、沸点 $70\sim 160^\circ\text{C}$ 程度のものが好ましい。上記沸点が 70°C 未満では、塗工中の蒸発が大きく、上記導電性塗料の粘度が変化し、塗布性を低下させ、上記沸点が 160°C を超えると、乾燥に大きなエネルギーを要する。

【0017】上記有機溶剤としては、例えば、シクロヘキサノン、エチレングリコールモノメチルエーテル(メチルセロソルブ)、エチレングリコールモノエチルエーテル(エチルセロソルブ)、ジエチレングリコールジメチルエーテル、酢酸ブチル、イソプロピルアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソプロピルケトン、トルエン、キシレン、アニソール等が挙げられる。

【0018】上記紫外線吸収剤としては、特に限定されるものではないが、例えば、サリチル酸系紫外線吸収剤、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、シアノアクリレート系紫外線吸収剤等が挙げられる。上記酸化防止剤としては、例えば、フ

エノール系酸化防止剤、リン酸系酸化防止剤、イオウ系酸化防止剤等が挙げられる。上記熱重合禁止剤としては、例えば、ヒドロキノン、p-メトキシフェノール等が挙げられる。

【0019】又、導電性粉末のバインダーとして使用される熱可塑性樹脂への分散性を向上させるために上記導電性粉末を予め、シランカップリング剤、チタンカップリング剤、アルミネートカップリング剤等で表面処理を行って置くことも有効である。

【0020】上記導電性塗料を調製する方法は、特に限定されるものではないが、バインダーとして用いられる上記熱可塑性樹脂及び導電性粉末を有機溶剤に混合、溶解して調製されるが、上記熱可塑性樹脂及び導電性粉末を有機溶剤に混合、溶解する装置として、例えば、サンドミル、ボールミル、アトライター、高速回転攪拌装置、三本ロール等が使用される。

【0021】第1工程で用いられる透明なプラスチックフィルムとしては、紫外線等の活性光線照射に際し、照射効率を著しく低下させることのないものであれば特に限定されるものではないが、例えば、ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィンフィルム、ポリエチレンテレフタレート等の如きポリエステルフィルム等が挙げられる。上記透明なプラスチックフィルムは、1軸もしくは2軸の延伸処理が施されたものであってもよく、必要に応じて表面離型処理が施されたものであってもよい。

【0022】上記透明なプラスチックフィルム上に上記導電性塗料が塗工されるが、上記塗工方法としては、精密塗工ができる方法であれば特に限定されるものではなく、例えば、スプレー法、バーコート法、ドクターブレード法、ロールコート法、ディッピング法等が挙げられる。

【0023】上記透明なプラスチックフィルム上に形成される導電層の厚さは、好ましくは0.5~5 μ mである。上記導電層の厚さが0.5 μ m未満であると、導電性が不十分となり、必要な帯電防止効果が得られない。又、上記導電層の厚さが5 μ mを超えると、全光線透過率が低下し、透明性が低下する。

【0024】第2工程において、上記第1工程で透明なプラスチックフィルム上に形成された導電層は鏡面仕上げされた平滑面に加圧、加熱処理されるが、上記鏡面仕上げされた平滑面に加圧、加熱処理されることにより該導電層を透過する光線は屈折や反射による透過ロスを最小限に止めることができる。

【0025】上記第2工程で加圧、加熱処理用の鏡面仕上げされた平滑面は、パッチ式に用いられる平板面もしくは曲面を有する板状の処理装置もしくは連続的処理に用いられる表面鏡面仕上げされたロール状の処理装置等が挙げられ、鋼製もしくはアルミニウム製の表面は、必要に応じ表面硬化処理を施した上、バフ仕上げにより平

滑面が形成される。上記加圧、加熱処理条件としては、積層されるプラスチックプレートもしくはシートの種類によって適宜選択設定されるが、圧力5~100kg/cm²、温度70~180℃程度が好ましい。

【0026】上記基材となるプラスチックプレートもしくはシートとしては、特に限定されるものではないが、例えば、塩化ビニル(PVC)系樹脂、アクリル系樹脂、ABS(アクリロニトリル-ブタジエンスチレン)系樹脂、ポリカーボネート(PC)樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリエーテルエーテルケトン(PEEK)樹脂、ポリフェニレンサルファイド(PPS)樹脂、ポリエーテルサルフォン(PES)樹脂、ポリサルフォン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、フッ素樹脂等のプラスチックから成型されたプレート及びシートが挙げられる。

【0027】

【発明の実施の形態】以下に実施例を掲げて、本発明の実施の態様を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0028】〔導電性塗料の調製〕

■導電性塗料A

2-ヒドロキシプロピルアクリレート10モル%及び塩化ビニル90モル%からなるバインダー用共重合樹脂(積水化学社製、商品名:エスレックE-HA)100重量部、メチルエチルケトン200重量部、シクロヘキサノン800重量部をアトライターに仕込み、攪拌して溶解させる。次に、一次粒径0.02 μ mの酸化アンチモン含有酸化錫粉末(三菱マテリアル社製、商品名:T-1)300重量部を攪拌しながら加えて8時間攪拌分散させて導電性塗料Aを調製した。

【0029】■導電性塗料B

導電性塗料Aの酸化アンチモン含有酸化錫粉末に替えて、微粒子硫酸バリウムをアンチモンドープした酸化錫でコートした平均粒径0.2 μ mの導電性粉末(三井金属社製、商品名:バストランType-IV)200重量部を用いたこと以外、導電性塗料Aと同様にして導電性塗料Bを調製した。

【0030】■導電性塗料C

メタクリレート樹脂(旭化成社製、商品名:デルベッTLP-1)100重量部、メチルエチルケトン60重量部、シクロヘキサノン240重量部をアトライターに仕込み、攪拌して溶解させる。次に、有機導電性のアニリン重合体粉末(アライドシグナル社製、商品名:Versicon)15重量部を攪拌しながら加えて8時間攪拌分散させ、更に、ポリメチルメタクリレート樹脂(住友化学社製、商品名:スミベックスLO-6)100重量部及びメチルエチルケトン330重量部を添加し高速攪拌装置で1時間攪拌して導電性塗料Cを調製した。

【0031】(実施例1)厚さ25 μ mのポリエチレン

テレフタレートフィルム(帝人社製、商品名:テトロンフィルムHP7)上に導電性塗料Aをロールコーターを用いて乾燥後の膜厚が $2\mu\text{m}$ となるように塗布、乾燥して導電層を形成した。次に、上記ポリエチレンテレフタレートフィルム上に形成した導電層表面を温度 100°C 、圧力 $40\text{kg}/\text{cm}^2$ の加圧、加熱ロール間を通過させ、加圧、加熱処理を行った。上記加圧、加熱処理後、第3工程として、厚さ 3mm の透明アクリル樹脂プレートに上記加圧、加熱処理された導電層をポリエチレンテレフタレートフィルム上に形成された状態のまま積層し、温度 100°C 、圧力 $4\text{kg}/\text{cm}^2$ の加熱・加圧ロールにより熱圧着した。最後に、上記透明アクリル樹脂プレートに加圧、加熱処理され熱圧着された導電層の表面より転写用に用いたポリエチレンテレフタレートフィルムを剥離して帯電防止プラスチックプレートを作製した。

【0032】(実施例2~5)、(比較例1~3)

表1に示す基材プラスチックプレート、導電性塗料、加圧、加熱処理条件を用いたこと以外、実施例1と同様にして帯電防止プラスチックプレートを作製した。尚、比較例について、加圧、加熱処理を行っていないので、該当欄に「-」の表示をした。

【0033】上記実施例及び比較例で得られた帯電防止プラスチックプレートの性能を評価するため、下記の項*

*目につき各々の項目毎に示した方法によって評価した。評価結果は表1に示す。尚、表面固有抵抗は、いずれも高度帯電防止プラスチックプレートもしくはシートに求められる $10^9 \sim 10^{10} \Omega/\square$ の基準をクリアする $3 \sim 7 \times 10^9 \Omega/\square$ であったので、表1への記載を省略した。

【0034】1. 表面固有抵抗: ASTM D257に準拠して表面固有抵抗を測定した。

2. 全光線透過率: ASTM D1003に準拠して全光線透過率を測定した。

3. ヘーズ: ASTM D1003に準拠してヘーズ(Haze)を測定した。

4. 密着性: JIS K 5400に準拠して導電層と基材プラスチックプレートとの密着性を評価するため、導電層に 1mm 間隔で切れ目を縦横に入れ、 100 個の碁盤目を作成し、該碁盤目上にセロハン粘着テープ(積水化学社製、商品名:セキスイセロハンテープNo. 252)を貼付け、これを剥離して、上記 100 個の碁盤目の導電層が何個剥がれずに残ったかを計数する碁盤目剥離試験を行った。表1の当該カラムに記載された数字は、 100 個中剥がれずに残った個数を表す。

【0035】

【表1】

		基 材	導電塗料	加圧加熱処理 (kg/cm^2)($^\circ\text{C}$)		全光線透過率 (%)	ヘーズ (%)	密着性 (個)
実 施 例	1	アクリル板	A	40	100	83.5	1.5	100
	2	アクリル板	B	40	100	82.8	1.3	100
	3	アクリル板	C	40	100	82.1	1.6	100
	4	PVC板	A	40	100	79.2	1.8	100
	5	PC板	A	40	100	82.2	1.6	100
比 較 例	1	アクリル板	A	-	-	80.5	4.7	95
	2	アクリル板	B	-	-	79.2	5.0	90
	3	PVC板	A	-	-	75.3	5.4	90

【0036】

【本発明の効果】本発明の帯電防止透明プラスチックプレートもしくはシートの製造方法は、叙上の如く構成されているので、導電性塗料による高度帯電防止塗膜からなる導電層を形成しているにも拘らず全光線透過率及び

ヘーズ(Haze)によって評価される透明性が極めて優れたものであり、且つ、強固にプラスチックプレートもしくはシートに積層されているので長期にわたり優れた性能を維持できる高度帯電防止プラスチックプレートもしくはシートを安定して提供できる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.[°]

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

// B 2 9 L 9:00